

529,127

Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/029598 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :

G01N 21/71

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050033

(22) Date de dépôt international : 20 août 2003 (20.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/11766 24 septembre 2002 (24.09.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE
[FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris(FR). COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES [FR/FR]; 2, rue Paul Dautier, F-78140
Velizy Villacoublay (FR).

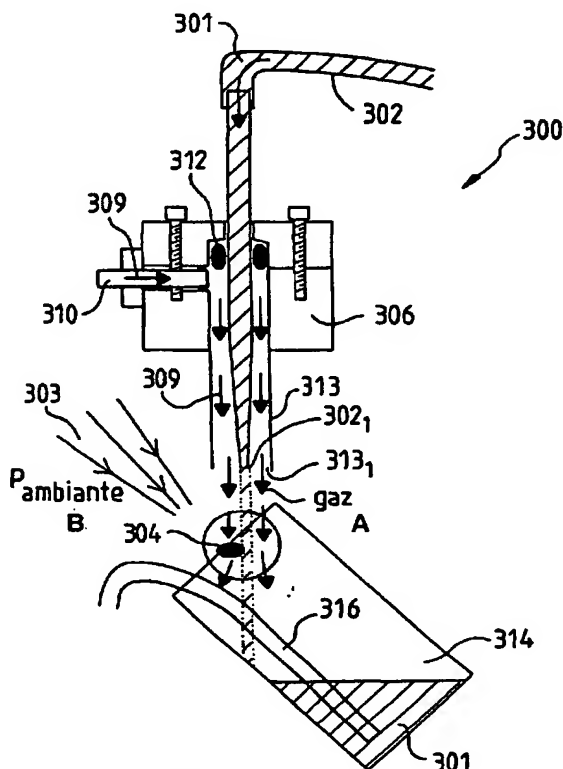
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FICHET,
Pascal [FR/FR]; 15, avenue Blanche de Castille, F-78300
Poissy (FR). LACOUR, Jean-Luc [FR/FR]; 35, avenue
du Général de Gaulle, F-91140 Villebon sur Yvette (FR).
RIVOALLAN, Annie [FR/FR]; 15, rue du Lac Léman,
F-91140 Villebon sur Yvette (FR).(74) Mandataire : GRYNWALD, Albert; Cabinet Grynwald,
127, rue du Faubourg Poissonnière, F-75009 Paris (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR SPECTROSCOPY OF THE OPTICAL EMISSION OF A LIQUID EXCITED BY A LASER

(54) Titre : PROCÉDE ET DISPOSITIF DE SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION OPTIQUE D'UN LIQUIDE EXCITÉ PAR LASER

B.. P AMBIENT
A.. GAS

(57) Abstract: The invention relates to a method for spectroscopy of the optical emission of a liquid (301) excited by a pulsed laser focussed on the surface thereof. According to the invention, said method is characterized in that the area of analysis is scanned (304) by a laminar discharge of gas (309) whose velocity and section are such that it is possible to remove the residues of the plasma suspended in the gas, resulting from a first laser pulse, before the subsequent laser pulse occurs.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de spectroscopie d'émission optique d'un liquide (301) excité par un laser impulsif focalisé sur sa surface. Conformément à l'invention, ce procédé est caractérisé en ce que la zone d'analyse (304) est balayée par un écoulement laminaire de gaz (309) ayant une vitesse et une section suffisantes pour éliminer les résidus du plasma en suspension dans le gaz et résultant d'une première impulsion laser, avant que ne survienne l'impulsion laser suivante.

WO 2004/029598 A1

BEST AVAILABLE COPY



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé et dispositif de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par laser

5 La présente invention se rapporte à un procédé et à un dispositif de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par laser.

 On sait que l'analyse d'un composé par spectroscopie d'émission optique peut utiliser un apport d'énergie appliqué
10 sur le composé analysé au moyen d'un faisceau laser engendrant des radiations propres aux divers composants du composé, permettant ainsi d'identifier ces derniers et leurs concentrations respectives.

 Plus précisément, cet apport d'énergie produit un
15 plasma, constitué des éléments chimiques présents dans le composé analysé, dont le rayonnement lumineux est constitué de raies de fréquences propres à la nature des composants tandis que leur intensité est déterminée par la concentration de ces derniers.

20 Un tel procédé permet d'effectuer des analyses rapides, la détermination de la concentration de plusieurs éléments dans le liquide étant effectuée de façon simultanée.

 De plus, elle nécessite une préparation minimale du composé et elle permet d'obtenir une résolution d'analyse pour
25 détecter des composants à des concentrations allant jusqu'à la particule par million (ppm).

 Par ailleurs, ce procédé permet de générer un minimum d'effluents ou de déchets, seule la faible quantité de composé ayant été analysé devant être considérée pour son
30 recyclage ou son élimination.

 Toutefois, une telle analyse est complexe lorsque le composé analysé est modifié physiquement par l'impact du faisceau laser. Il en est ainsi lorsque le composé est un liquide et que le faisceau laser est appliqué à sa surface, comme décrit
35 dans le document [1] intitulé « Panoramic laser-induced

breakdown spectro-metry of water », de MM. Charfi et Harith, publié dans Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, le 31 juillet 2002, vol. 57, n° 7, pp. 1141 à 1153.

De fait, comme indiqué dans ce document, l'impact
5 d'une impulsion du faisceau laser à la surface d'un liquide produit, d'une part, des éclaboussures qui atténuent, par opacité, les impulsions suivantes du faisceau lumineux et qui sont polluantes pour le système optique mesurant les rayonnements résultant de l'interaction, et, d'autre part, des
10 vaguelettes et ondes de choc à la surface du liquide analysé, qui défocalisent le faisceau.

Or de telles éclaboussures arrêtent l'essentiel de l'énergie lumineuse avant qu'elle n'interagisse avec le jet de liquide à analyser, ce qui provoque des modifications des
15 émissions optiques mesurées alors même que la composition du liquide analysé est constante.

De leur côté, les vaguelettes et ondes de choc à la surface du liquide à analyser défocalisent le faisceau laser, ce qui modifie aussi le rayonnement émis par la surface d'impact
20 du faisceau lumineux sur ce liquide.

En d'autres termes, les éclaboussures hors du jet et les perturbations de la surface augmentent l'écart mesuré entre des analyses successives, réduisant par conséquent la justesse de l'analyse.

25 Pour limiter ces inhomogénéités, il est possible, comme décrit dans le document précédemment cité, d'optimiser les conditions de manipulation en inclinant le faisceau laser par rapport à la surface du liquide de façon à limiter l'impact du faisceau sur la surface.

30 De plus, une faible fréquence de répétition ou récurrence, de l'ordre de 0,2 Hz, est utilisée pour limiter à nouveau les vaguelettes à la surface du liquide analysé, alors que les analyses sur des solides, qui ne rencontrent pas ces problèmes, s'effectuent à des fréquences de récurrence de 10 à
35 20 Hz.

De tels problèmes de surface peuvent perturber des analyses telle que celle citée par Nai-Ho Cheung et Edward S. Yeung, dans le document [2] intitulé « Distribution of sodium and potassium within individual human erythrocytes by pulsed-laser vaporization in a sheath flow », publié dans Analytical Chemistry 1994, 66, pp. 929 à 936.

Dans ce document, il est proposé un dispositif 100 (figure 1) permettant d'analyser par excitation ou ablation laser couplée à la spectroscopie d'émission optique le liquide 110 issu d'une cellule, ce liquide présentant l'inconvénient d'être disponible en trop faible quantité pour permettre une focalisation correcte du faisceau laser sur sa surface.

Pour permettre l'analyse de ce liquide 110, ce dernier est transmis par capillarité dans un conduit 112 venant au contact des parois d'un conduit de plus grande dimension 114, ce deuxième conduit 114 transmettant un liquide 116 qui transporte le liquide 110 issu de la cellule.

Le conduit 112 amène le liquide 110 analysé contre la paroi du conduit 114 de telle sorte que, par capillarité, le liquide 110 analysé se situe à la surface du liquide 116 issu du conduit 114.

Ainsi, une analyse des composés situés à la surface du liquide 118, mélange du liquide 110 et 116, conduit à une analyse du liquide 110.

Pour effectuer une analyse de liquide sans subir les inconvénients précédemment mentionnés, il est connu de générer le plasma rayonnant à l'intérieur du liquide analysé comme décrit par David A. Cremers, Leon J. Radziemski, Thomas R. Loree dans le document [3] intitulé « Apparatus and method for spectrochemical analysis of liquids using the laser spark », dans le brevet américain n° 4,925,307 publié le 15 mai 1990.

Dans ce document, ses auteurs mentionnent les inconvénients précédemment cités vis-à-vis de l'analyse d'un liquide, propres à la focalisation du rayon laser sur la surface

de ce dernier et proposent l'analyse de ce liquide en générant à l'aide d'un premier laser un plasma à l'intérieur du liquide à traiter, c'est-à-dire en focalisant le rayon laser au sein du liquide.

5 Dans un second temps un second laser focalisé dans le plasma génère l'émission lumineuse dont l'analyse spectroscopique constitue la mesure.

Un tel procédé présente l'inconvénient de requérir un positionnement précis des optiques et une synchronisation
10 complexe des faisceaux laser.

En d'autres termes, ce procédé requiert une parfaite stabilité mécanique du système et présente une complexité et un coût élevés.

Par ailleurs, il est connu que l'analyse par spectroscopie d'émission optique à partir d'une excitation laser
15 peut être améliorée lorsque le produit analysé, c'est-à-dire recevant le faisceau laser, est dans un environnement gazeux spécifique.

Par exemple, dans le document [4] intitulé
20 « Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy » présenté par Yoshiro Ito, Osamu Ueki, Susumu Nakamura dans Analytica Chimica Acta 299 (1995), pp. 401-405, les auteurs comparent les propriétés de l'environnement en hélium, air ou argon d'un liquide pour
25 améliorer la spectroscopie des émissions issues d'une excitation par faisceau laser de ce dernier.

Dans ce document, les auteurs cités décrivent l'utilisation d'un dispositif 200 (figure 2) comprenant un conduit 202 d'un liquide 206 qui est postérieurement entouré par un
30 gaz 208 dont l'effet sur l'émission des raies, issues du plasma généré par laser dans le liquide 206, est étudié. Le faisceau laser est orthogonal à la surface de ce liquide.

En faisant s'écouler le liquide à analyser sous forme de jet, ce dispositif permet au faisceau laser de frapper à

chaque impulsion laser une partie différente de ce liquide, ce qui limite l'effet des vaguelettes et ondes de choc.

De plus, les analyses sont réalisées sans problème de contamination de parois du contenant des cellules puisque le
5 liquide n'est analysé qu'à la sortie du conduit.

Conformément à ce document, il est apparu qu'un environnement en argon (Ar) ou en hélium (He) avait différents effets sur l'intensité des signaux, l'argon augmentant l'intensité de ces derniers tandis que l'hélium la diminuait.

10 Ce document divulgue aussi que la température du plasma, importante pour la qualité et la justesse du signal analysé, pouvait être maintenue élevée malgré une basse conductivité thermique du gaz environnant.

L'invention résulte de la constatation que dans toutes
15 les techniques antérieures décrites ci-dessus, le plasma résultant de l'interaction d'une impulsion du faisceau laser avec le jet de liquide à analyser projette violemment dans toutes les directions et à très grande vitesse des micro-gouttelettes qui interfèrent avec l'impulsion suivante de ce laser, ce qui
20 perturbe fortement les mesures et nuit à la justesse de l'analyse.

En effet, des micro-gouttelettes de liquide étant en suspension autour du plasma formé par un premier faisceau laser, elles perturbent une nouvelle utilisation du faisceau laser
25 sur la surface.

Dès lors, les diverses impulsions du faisceau laser appliquées sur la surface du liquide sont atténuées de façon erratique par le nuage de micro-gouttelettes projetées par une impulsion précédente, et des analyses consécutives du liquide
30 présentent des écarts provoqués par ces micro-gouttelettes. En d'autres termes, la répétabilité et la justesse des analyses sont limitées par ces micro-gouttelettes.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient.

Plus précisément, l'invention consiste en un procédé de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par un laser impulsionnel focalisé sur sa surface, caractérisé en ce que la zone d'analyse est balayée par un écoulement laminaire de gaz ayant une vitesse et une section suffisantes pour éliminer les résidus du plasma en suspension dans le gaz résultant d'une première impulsion laser avant que ne survienne l'impulsion laser suivante.

Le gaz a ainsi une fonction de balayage des résidus d'un précédent plasma, et aussi de contention du liquide dont la surface se trouve stabilisée, ce qui contribue aussi à la répétabilité des analyses.

Par ailleurs, l'environnement gazeux étant déterminé, et la focalisation des rayons lumineux étant effectuée, aucune modification de l'optique ou de la disposition de l'installation n'est plus nécessaire, même lors d'un changement de liquide à analyser, sauf, le cas échéant, si l'un de ces liquides présente une viscosité très différente des autres. Cette absence de réglage en cours d'analyses augmente la répétabilité et la reproductibilité des analyses.

De plus, il est préférable que le gaz d'élimination des résidus soit choisi parmi les gaz qui améliorent le rayonnement émis lors de l'analyse.

L'invention concerne ainsi un procédé de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par un laser impulsionnel focalisé sur sa surface, un gaz étant disposé au voisinage de la zone d'analyse comprenant cette surface, caractérisé en ce que le gaz est animé d'un mouvement laminaire de balayage parallèle à la surface à analyser, ce mouvement ayant une vitesse suffisante pour éliminer les résidus dans ce gaz du plasma produit par une précédente impulsion laser, et ayant une section suffisante pour éliminer les résidus du plasma en suspension dans le gaz.

Dans un exemple de réalisation, le gaz disposé au voisinage du liquide de la zone d'analyse réalise un effet de contention de la surface libre de ce liquide.

La vitesse du gaz est déterminée en fonction d'au moins une des caractéristiques suivantes du liquide analysé : sa température, sa viscosité, son débit, la nature turbulente ou laminaire de son écoulement.

La section balayée par l'écoulement laminaire du gaz est déterminée en fonction d'au moins une des caractéristiques suivantes : vitesse d'expansion du plasma, cadence de récurrence des impulsions laser, justesse de la mesure.

De préférence, le liquide est en écoulement dans la zone d'analyse.

Dans une réalisation, le gaz est conduit dans la zone d'analyse par un conduit entourant le conduit du liquide analysé.

Le gaz utilisé est, par exemple, de l'argon ou de l'hélium.

Le rayonnement émis par le plasma d'interaction entre le liquide à analyser et le faisceau laser est, dans une réalisation préférée, recueilli colinéairement au faisceau laser.

La zone d'analyse et les moyens pour générer un jet du liquide à analyser et un jet de gaz l'entourant peuvent être déportés dans une enceinte étanche apte à contenir des produits dangereux ou un environnement hostile, et de les confiner. Dans ce cas, la colinéarité du rayonnement émis par le plasma d'interaction entre le liquide à analyser et le faisceau laser est particulièrement avantageuse car elle permet d'utiliser un seul hublot pour l'enceinte.

De préférence, le faisceau laser est incliné par rapport au plan formé par la surface du fluide analysé d'un angle distinct de 90 degrés.

Il est préférable que, lorsque le liquide est en écoulement, le point d'impact du faisceau laser sur le jet soit proche de la sortie du liquide d'un conduit. Par exemple, cette

distance est comprise entre 5 et 15 mm pour l'eau. En effet, après une certaine distance dépendant de la vitesse d'écoulement du liquide, le jet devient instable puis diverge.

L'invention concerne aussi un dispositif de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par un laser impulsif focalisé sur la surface de ce liquide, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un laser apte à générer des impulsions de lumière cohérente d'une densité de puissance d'au moins 1 Gw/cm^2 ,
 - 10 - des moyens aptes à générer un jet du liquide à analyser laminaire sur une longueur d'au moins un centimètre,
 - des moyens aptes à générer un jet laminaire de gaz parallèle à la surface du liquide à analyser, et en contact avec elle,
 - 15 - des moyens aptes à focaliser le faisceau laser dans la zone d'analyse, sur la surface du jet de liquide à analyser
 - un moyen apte à recueillir la lumière résultant de l'interaction des impulsions lumineuses du laser avec le jet du liquide à analyser,
 - 20 - un spectroscope apte à fonctionner dans la plage de fréquences où se trouvent les raies d'émission du liquide à analyser, et agencé de manière à recevoir la lumière d'interaction recueillie par le faisceau de fibres optiques,
 - des moyens aptes à faire circuler le liquide à analyser sous forme de jet, et
 - 25 - des moyens aptes à faire circuler sous forme de jet le gaz devant s'écouler tangentiellement au liquide à analyser.
- Selon une réalisation, le moyen apte à recueillir la lumière d'émission du liquide à analyser est tel que cette
- 30 lumière est recueillie colinéairement au faisceau laser d'excitation,
- et le dispositif comporte une enceinte étanche dans laquelle se trouvent le liquide à analyser et les moyens aptes à générer le jet laminaire de gaz,

- la colinéarité du faisceau laser d'excitation et de la direction de la lumière recueillie permettant l'utilisation d'un seul hublot de l'enceinte pour le faisceau laser et la lumière recueillie.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront avec la description détaillée d'une réalisation effectuée ci-dessous, à titre d'exemple non limitatif, en se référant aux figures ci-jointes sur lesquelles :

- les figures 1 et 2, déjà décrites, représentent des
10 dispositifs connus d'analyse par spectroscopie d'émission optique utilisant une excitation laser,

- la figure 3 représente en détail une cellule d'ablation, c'est à dire un dispositif d'analyse par spectroscopie d'émission optique utilisant une excitation laser, conforme à
15 l'invention, et

- la figure 4 représente une réalisation du dispositif montré sur la figure 3.

Le dispositif 300 décrit ci-dessous à l'aide de la figure 3 permet la réalisation d'un procédé, conforme à l'invention,
20 d'analyse d'un liquide 301 par spectroscopie d'émission optique générée au moyen d'un faisceau 303 laser focalisé sur la surface du liquide 301.

A cet effet, on confère à un gaz 309 disposé dans la zone d'analyse 304 comprenant cette surface de liquide des
25 propriétés de vitesse et débit telles qu'on minimise les perturbations générées par l'impact du faisceau laser sur la surface du liquide. La vitesse et le débit du gaz 309 doivent présenter des valeurs suffisamment élevées pour éliminer les micro-goutellettes ; cependant, cette vitesse et ce débit ne
30 doivent pas dépasser une limite pour ne pas perturber l'écoulement du jet liquide. Pour régler la vitesse et le débit, on agit sur la pression du gaz alimentant le dispositif.

La cellule d'ablation 300, qui peut être déportée dans une enceinte susceptible de contenir et confiner un
35 environnement hostile, comprend un conduit 302 dirigeant le

liquide 301 à analyser vers une zone 304 d'analyse, c'est-à-dire une zone comprenant la surface du liquide 301 sur laquelle est focalisée un faisceau laser ultérieurement décrit.

5 Ce conduit 302 de liquide traverse un support 306 de raccordement à un conduit d'arrivée 310 de gaz 309, tel que de l'azote ou de l'argon. Ce support 306 permet de répartir le gaz 309 tout autour du conduit de liquide 302, et de le faire sortir par un conduit 313 de même axe que le conduit 302 et l'entourant. Ce conduit 313 débouche par un orifice 313₁ de
10 diamètre D₁, et le conduit de liquide 302 débouche par un orifice 302₁ de diamètre D₂. A l'intérieur du support 306, des moyens d'étanchéité 312 sont disposés entre celui-ci et le conduit de liquide 302, à un niveau situé entre l'arrivée de ce conduit 302 dans le support et le conduit d'arrivée 310, afin de
15 contraindre le gaz à s'échapper vers la zone 304 d'analyse.

Le conduit 302 est une pipette Pasteur ayant un orifice de sortie 302₁ d'un diamètre D₂ de 0,1 mm, et dont le conduit 313 est un tube de diamètre intérieur D₁ 10 mm.

20 La vitesse et le débit (dans l'exemple la pression) du gaz 309 ne doivent pas dépasser la limite au delà de laquelle ce gaz ferait dévier ou fluctuer le jet du fluide 301 à analyser dans la zone 304 d'analyse, ce qui défocaliserait le faisceau laser et ferait perdre à l'analyse sa justesse. Il est aisé de déterminer expérimentalement ce seuil pour chaque couple
25 liquide à analyser / gaz. Par exemple, lorsque le liquide à analyser est de l'eau et le gaz de l'air ou de l'azote, la limite est de 1 bar.

Lorsque le liquide est de l'eau et le gaz de l'air ou de l'azote, cet effet est obtenu en alimentant le conduit d'arrivée
30 310 de gaz sous une pression P_{gaz} supérieure à la pression P_{ambiante} ambiante de 0,15 à 1 bar, et préférentiellement de 0,2 bar.

Cet effet de balayage doit être adapté aux caractéristiques physiques de la solution et du gaz, et
35 notamment de sa viscosité. Ainsi par exemple si le liquide à

analyser est une huile ayant une viscosité cinématique à 100°F de 67,6 cst et le gaz est de l'air ou de l'azote, la pression requise dans le conduit d'arrivée 310 de gaz doit atteindre 0,4 bar au dessus de l'ambiante.

5 Lorsque la pression du gaz vérifie ces conditions, ce gaz stabilise le jet par un effet de contention, et éloigne de la zone 304 d'analyse les micro-gouttelettes formées autour du plasma, de telle sorte que ces dernières ne perturbent pas l'action du laser sur le liquide lors de l'arrivée d'une nouvelle
10 impulsion lumineuse, ce qui est significatif dès que ces impulsions sont séparées de moins d'une seconde.

Une telle réduction des perturbations a permis d'améliorer le rapport signal sur bruit d'environ un facteur 100 par rapport à une utilisation du gaz à pression ambiante. Cette
15 amélioration se répercute, selon les modalités choisies par l'opérateur, soit en une forte amélioration de la justesse et la répétabilité des mesures pour une même cadence de répétition des impulsions laser, soit en une forte amélioration de la cadence de répétition des impulsions laser, dans la mesure où
20 le laser le permet, soit en une amélioration simultanée, mais moins importante, de chacun de ces paramètres.

Dans la zone 304 d'analyse, le gaz 309 en écoulement laminaire élimine les micro-gouttelettes en suspension après l'impact d'une impulsion du faisceau laser et
25 stabilise la surface du liquide 301 à analyser.

Enfin, le dispositif décrit dans cet exemple présente des dispositions connues dans des contextes proches. En particulier, on sait que, pour un liquide au repos, le faisceau laser peut être incliné par rapport à la surface de ce liquide
30 d'un angle différent de 90°, de façon à limiter les perturbations engendrées par le faisceau laser. Dans l'exemple, cet angle est supérieur à 60° et inférieur à 90°.

De plus, le liquide analysé étant en écoulement dans la zone d'analyse, les bulles formées dans le liquide par le
35 faisceau laser sont éloignées de cette zone par l'écoulement.

Dans cette réalisation, le liquide 301 est recueilli dans un récipient 314, muni d'un conduit 316 dont une extrémité est introduite dans le liquide 301, en début de manipulation.

Le conduit 316 est relié à une pompe 418 (figure 4),
5 de telle sorte qu'il est possible de recycler le fluide 301 de façon à n'utiliser qu'une quantité limitée de liquide pour effectuer les analyses.

En outre, la focalisation du laser et du système optique d'enregistrement des émissions peut être fixée pendant
10 l'ensemble des analyses. Dès lors, le dispositif d'analyse est particulièrement stable, améliorant à nouveau la répétabilité des analyses.

Comme précédemment indiqué, le gaz 309 permet d'obtenir un plasma très reproductible et stable. On peut ainsi
15 utiliser des fréquences de répétition ou récurrence pour le laser de 10 à 20 Hz, voire plus, pendant un délai de plusieurs minutes. Ceci permet d'obtenir des temps d'accumulation spectroscopique élevés, et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Le dispositif représenté sur la figure 4 comporte un
20 laser 402, émettant à la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm, auquel on adjoint un doubleur de fréquence ramenant cette longueur d'onde à 532 nm. Il comporte aussi un miroir dichroïque en verre 404, un miroir dichroïque en
25 quartz 406 et une optique convergente 408 pour diriger et focaliser le faisceau laser sur la surface du liquide analysé dans la zone 304 d'analyse.

Dans cet exemple, le laser 402 est un laser Nd-YAG de longueur d'onde 1064 nm ramenée à 532 nm par un
30 doubleur de fréquence, et émettant des impulsions d'une durée de sept nanosecondes. Toute valeur d'impulsion de l'ordre de 2 à 30ns convient également tant que la puissance spécifique délivrée sur le jet à analyser est au moins de 1 Gw/cm².

Étant donnée la suppression dans le gaz des résidus
35 du plasma précédent et la stabilisation de la surface du liquide

à analyser, le laser peut fonctionner à une fréquence de récurrence de dix ou de vingt Hertz de façon à effectuer un nombre important d'analyses pendant un temps donné, améliorant ainsi la reproductibilité de cette analyse.

5 Par ailleurs, il convient de signaler que le miroir dichroïque en quartz 406 permet de transmettre les raies analytiques dans le domaine ultraviolet.

Le rayonnement émis par le plasma dans cette zone d'analyse est guidé jusqu'à un faisceau de fibres optiques 420, 10 pouvant se réduire à une seule fibre optique, par l'optique convergente 408 formée d'une simple lentille, le miroir 406 puis une optique convergente 410 formée aussi d'une simple lentille. On peut aussi utiliser des faisceaux de fibres appelés transformateurs de section fente /"bundle", qui permettent de 15 recueillir une tache lumineuse approximativement circulaire, et de l'appliquer quasiment sans déperdition à la fente d'entrée d'un spectromètre. Le matériau de ces fibres doit permettre la transmission de toutes les raies émises par le liquide à analyser.

20 Le faisceau de fibres optiques 420 est ici réduit à une seule fibre, en silice, d'un millimètre de diamètre et d'une dizaine de mètres de longueur.

Contrairement au dispositif de l'art antérieur (figure 2), cette fibre recueille le spectre d'interaction rayonné par le 25 plasma suivant le même axe que le faisceau laser incident sur la zone 304, ce qui contribue à stabiliser le signal. En effet, cette colinéarité permet de maintenir l'existence du signal si la position du point d'impact du faisceau laser varie sous l'effet du plasma.

30 Cette caractéristique maximise la lumière recueillie lorsque le faisceau laser n'est pas orthogonal à la surface du liquide. En outre, elle favorise l'utilisation du dispositif dans des environnements hostiles, comme le vide ou un environnement nucléaire, en raison de la possibilité de faire passer le faisceau 35 laser d'excitation et le spectre lumineux recueilli à travers un

seul et unique hublot 407 de l'enceinte 409 de protection et de confinement représentée en traits interrompus.

L'application aux solutions radioactives utilisées dans l'industrie de l'énergie nucléaire constitue une application
5 privilégiée. Dans ce cas, cette enceinte 409 représente les parois d'une « cellule chaude » de l'industrie nucléaire, et le hublot 407 est préférentiellement en quartz.

La collecte de la lumière au moyen d'une fibre optique permet de travailler de façon déportée et évite à l'utilisateur du
10 dispositif de se trouver à proximité de la zone où sont manipulées les solutions radioactives (ou toxiques, ou difficiles d'accès). Ainsi, dans le cas où l'analyse concerne des produits dangereux ou doit être effectuée en environnement hostile, il est possible de déporter dans le milieu hostile la cellule
15 d'ablation 430, délimitée par le trait 409 sur la figure 4, tout en maintenant le reste du dispositif dans un environnement sûr pour les opérateurs.

La possibilité d'effectuer des analyses de diverses solutions sans effectuer de réglage entre ces solutions est alors
20 particulièrement avantageuse. Une focalisation directe sur le spectromètre serait possible mais plus compliquée à régler.

Ce rayonnement est alors analysé par un spectromètre 422, tel qu'un spectromètre à géométrie Czerny Turner ou un spectromètre dit à échelle, relié à un ordinateur
25 424 enregistrant les spectres d'émission pour traiter ces données.

Le spectromètre à géométrie Czerny Turner permet, avec un réglage optimal, de balayer une gamme spectrale allant de 250 nm à 650 nm avec une fenêtre spectrale
30 accessible en simultanée de 4 nm.

Le spectromètre à échelle possède la même résolution que le spectromètre à géométrie Czerny Turner, mais sa fenêtre spectrale, avec le réglage choisi, couvre une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 850 nm.

Un tel spectromètre à échelle, muni d'une caméra à "CCD", précédée d'un intensificateur de lumière, peut être calibré au démarrage puisqu'aucune partie mobile n'est présente dans le détecteur.

5 Dans ce cas, un générateur d'impulsions permet de déclencher une fenêtre temporelle de mesure du rayonnement enregistré par la caméra avec un retard choisi par rapport à l'impulsion laser.

10 Le spectromètre 422 est commandé à l'aide de l'ordinateur 424 qui est muni d'un logiciel d'acquisition de données et de traitement.

L'analyse de solutions diverses est d'une grande importance dans de très nombreux domaines industriels, tels que l'industrie pharmaceutique, l'électronique, l'industrie
15 énergétique et les environnements hostiles. Une des applications privilégiées étant l'analyse de solutions radioactives dans les processus de l'énergie nucléaire.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de spectroscopie d'émission optique d'un liquide (301) excité par un laser impulsionnel (402) focalisé sur sa surface, caractérisé en ce que la zone d'analyse (304) est balayée par un écoulement laminaire de gaz (309) ayant une
5 vitesse et une section suffisantes pour éliminer les résidus du plasma en suspension dans le gaz et résultant d'une première impulsion laser, avant que ne survienne l'impulsion laser suivante.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce
10 que l'écoulement laminaire de gaz réalise un effet de contention de la surface libre du liquide.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la vitesse du gaz est déterminée en fonction d'au moins une des caractéristiques suivantes du liquide analysé :
15 sa température, sa viscosité, son débit, la nature turbulente ou laminaire de son écoulement.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la section balayée par l'écoulement laminaire du gaz est déterminée en fonction d'au moins une
20 des caractéristiques suivantes : vitesse d'expansion du plasma, cadence de récurrence des impulsions laser, justesse de la mesure.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le liquide est en écoulement
25 dans la zone d'analyse.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le gaz est conduit dans la zone d'analyse par un conduit (313, 302) entourant le conduit (302) du liquide analysé.

30 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le faisceau laser est incliné par rapport au plan formé par la surface du liquide d'un angle distinct de 90 degrés.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le faisceau laser est incliné par rapport au plan formé par la surface du liquide d'un angle supérieur à 60 degrés.

5 **9.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le faisceau émis par le liquide suite à l'excitation par le faisceau laser est recueilli colinéairement au faisceau laser.

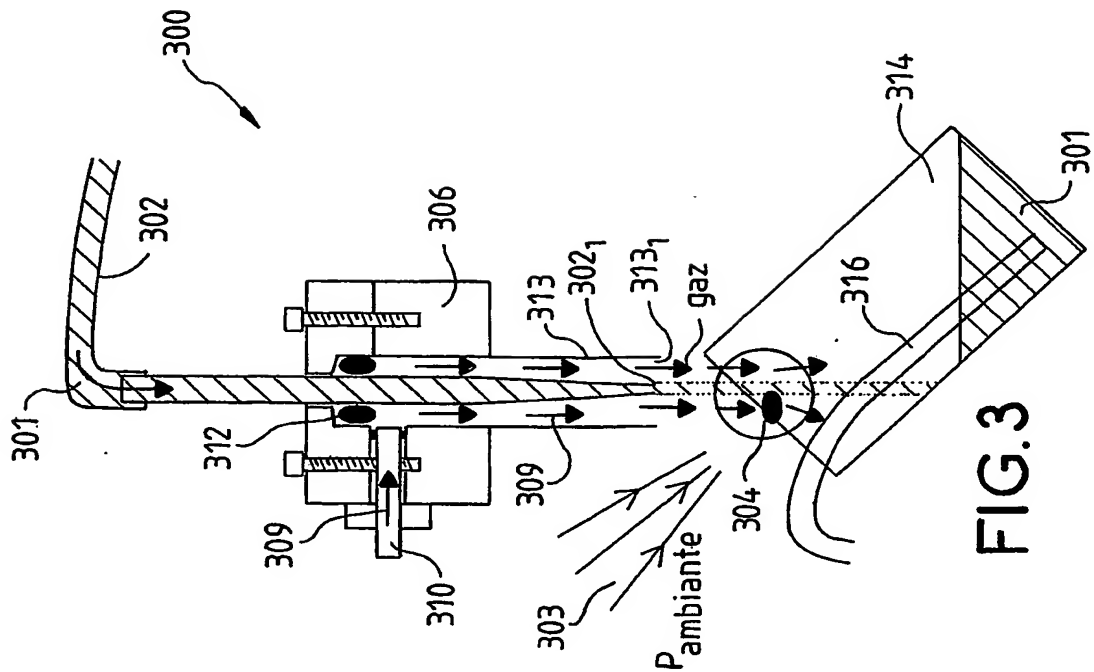
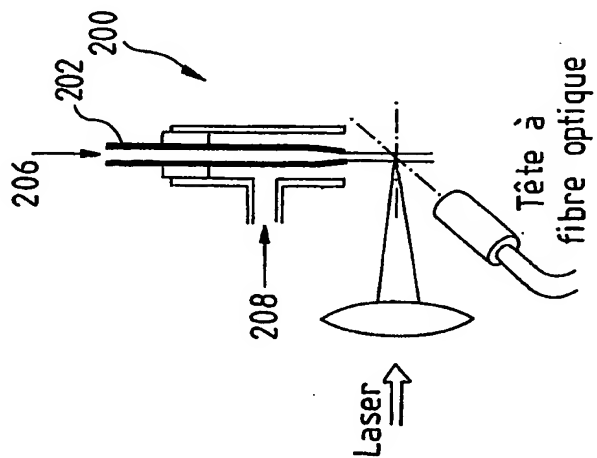
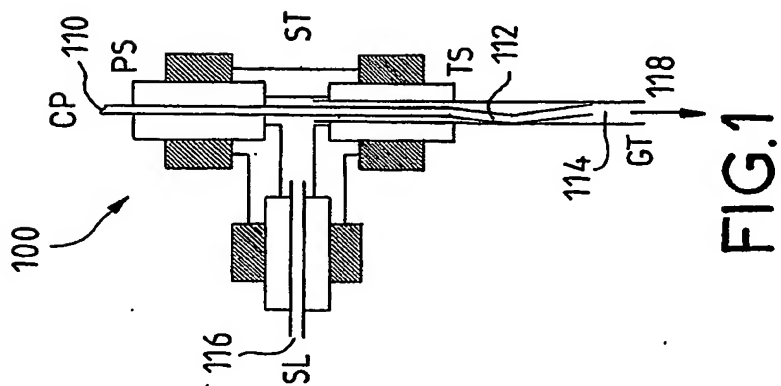
10 **10.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le gaz est de l'argon ou de l'hélium.

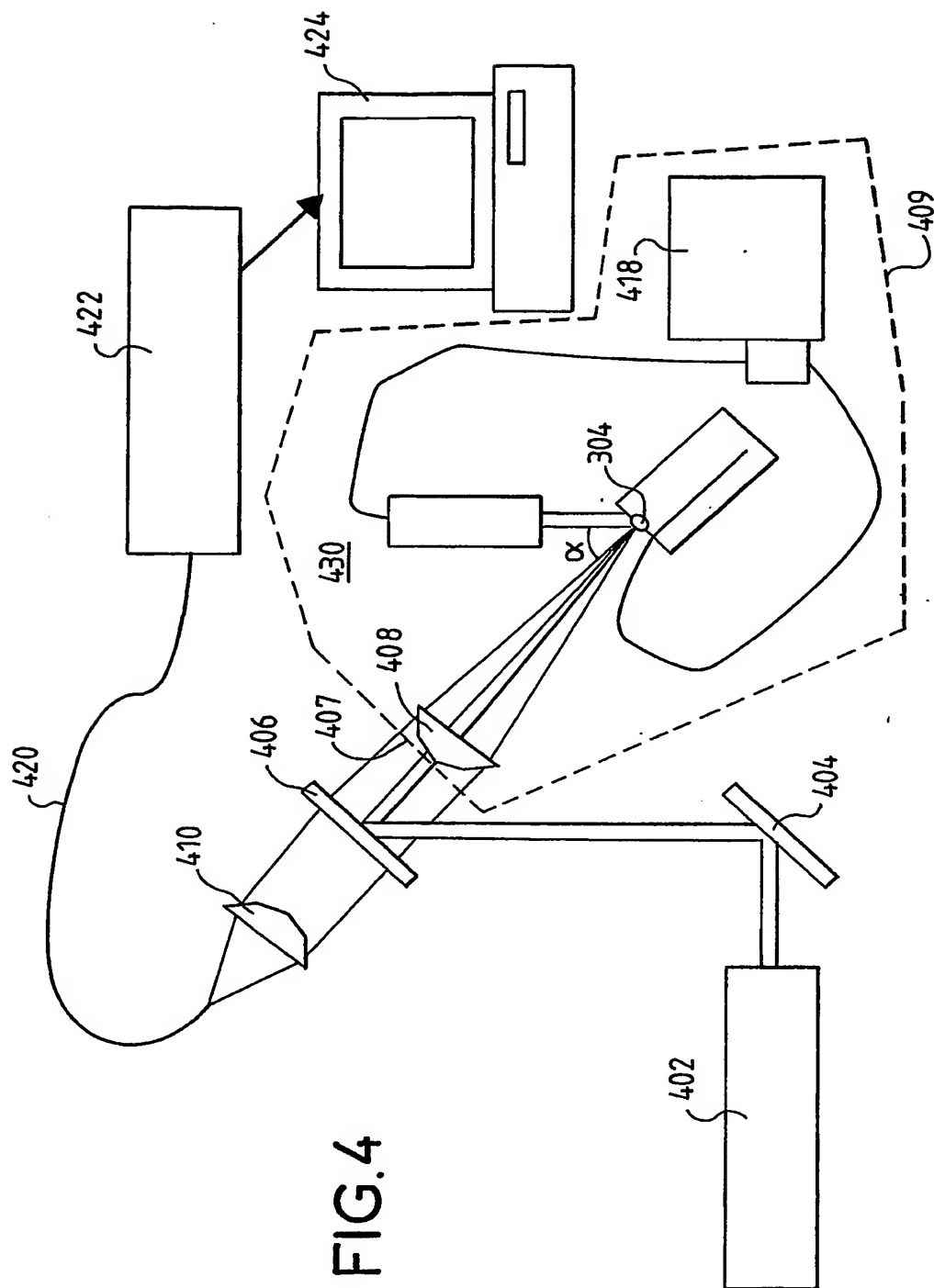
11. Dispositif de spectroscopie d'émission optique d'un liquide excité par un laser impulsif focalisé sur la surface de ce liquide, caractérisé en ce qu'il comporte :

- 15 - un laser apte à générer des impulsions de lumière cohérente d'une densité de puissance d'au moins 1 Gw/cm²,
- des moyens aptes à générer un jet du liquide à analyser laminaire sur une longueur d'au moins un centimètre,
- des moyens aptes à générer un jet laminaire de gaz parallèle à la surface du liquide à analyser, et en contact avec
- 20 elle, éliminer les résidus du plasma en suspension dans le gaz et résultant d'une première impulsion laser,
- des moyens aptes à focaliser le faisceau laser dans la zone d'analyse, sur la surface du jet de liquide à analyser,
- un moyen apte à recueillir la lumière résultant de
- 25 l'interaction des impulsions lumineuses du laser avec le jet du liquide à analyser,
- un spectroscope apte à fonctionner dans la plage de fréquences où se trouvent les raies d'émission du liquide à analyser, et agencé de manière à recevoir la lumière
- 30 d'interaction recueillie par le faisceau de fibres optiques,
- des moyens aptes à faire circuler le liquide à analyser sous forme de jet, et
- des moyens aptes à faire circuler sous forme de jet le gaz devant s'écouler tangentiellement au liquide à analyser.

12. Dispositif selon la revendication 11 caractérisé en ce que le moyen apte à recueillir la lumière d'émission du liquide à analyser est telle que cette lumière est recueillie colinéairement au faisceau laser d'excitation,

- 5 - et en ce que le dispositif comporte une enceinte étanche dans laquelle se trouvent le liquide à analyser et les moyens aptes à générer le jet laminaire de gaz,
- la colinéarité du faisceau laser d'excitation et de la direction de la lumière recueillie permettant l'utilisation d'un
- 10 seul hublot de l'enceinte pour le faisceau laser et la lumière recueillie.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/50033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N21/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N G01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 063284 A (HEON RENE ;NORANDA INC (CA); LUCAS JOHN M (CA); NAT RES COUNCIL (C) 15 August 2002 (2002-08-15) abstract page 12, line 11 -page 12, line 15 figure 2	1,5,9-12
X	ARAGON C ET AL: "DETERMINATION OF CARBON CONTENT IN MOLTEN STEEL USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" APPLIED SPECTROSCOPY, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, US, vol. 47, no. 5, 1 May 1993 (1993-05-01), pages 606-608, XP000363249 ISSN: 0003-7028 figure 1 --- -/--	1,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2004

Date of mailing of the international search report

19/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Croucher, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/50033

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL) 10 December 1996 (1996-12-10) the whole document	1-12
A	RUSAK D A ET AL: "FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, CRC PRESS INC., BOCA RATON, FL, US, vol. 27, no. 4, 1997, pages 257-290, XP001090876 ISSN: 1040-8347 page 268 -page 277	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

PCT/FR 03/50033

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02063284	A	15-08-2002	US 2002149768 A1	17-10-2002
			WO 02063284 A2	15-08-2002
			US 2002159059 A1	31-10-2002
US 5583634	A	10-12-1996	FR 2712697 A1	24-05-1995
			DE 69428328 D1	25-10-2001
			DE 69428328 T2	04-07-2002
			EP 0654663 A1	24-05-1995
			ES 2164093 T3	16-02-2002
			JP 7198610 A	01-08-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/50033

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N21/71

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N G01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02 063284 A (HEON RENE ; NORANDA INC (CA); LUCAS JOHN M (CA); NAT RES COUNCIL (C) 15 août 2002 (2002-08-15) abrégé page 12, ligne 11 - page 12, ligne 15 figure 2	1,5,9-12
X	ARAGON C ET AL: "DETERMINATION OF CARBON CONTENT IN MOLTEN STEEL USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" APPLIED SPECTROSCOPY, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY, BALTIMORE, US, vol. 47, no. 5, 1 mai 1993 (1993-05-01), pages 606-608, XP000363249 ISSN: 0003-7028 figure 1	1,10

☒

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Croucher, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/50033

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL) 10 décembre 1996 (1996-12-10) le document en entier ---	1-12
A	RUSAK D A ET AL: "FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY" CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, CRC PRESS INC., BOCA RATON, FL, US, vol. 27, no. 4, 1997, pages 257-290, XP001090876 ISSN: 1040-8347 page 268 -page 277 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/50033

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02063284	A	15-08-2002	US 2002149768 A1	17-10-2002
			WO 02063284 A2	15-08-2002
			US 2002159059 A1	31-10-2002
US 5583634	A	10-12-1996	FR 2712697 A1	24-05-1995
			DE 69428328 D1	25-10-2001
			DE 69428328 T2	04-07-2002
			EP 0654663 A1	24-05-1995
			ES 2164093 T3	16-02-2002
			JP 7198610 A	01-08-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.